Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

ÜBER CHLORDERIVATE DES ACETESSIGESTERS UND DES ACETONS

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde bei der hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

GEORG RUTZ

Promotion: 26. Juli 1933

BRESLAU 1933

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referent: Professor Dr. H. Biltz
Korreferent: Professor Dr. J. Meyer

Examen rigorosum: 26. Juli 1933

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

THEORETISCHER TEIL

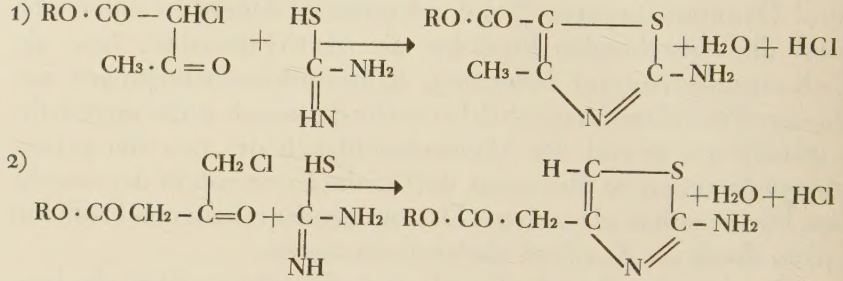
Schlotterbeck hatte die Einwirkung von Diazomethan [1]) und Diazoessigester [2]) auf substituierte Aldehyde untersucht und die entstehenden Produkte als Methylketone, bzw. als β-Ketonsäureester betrachtet. Konstitutionsermittelungen mit diesen Produkten hatte Schlotterbeck jedoch nicht angestellt, vielmehr war er von der Allgemeingültigkeit der von ihm gefundenen Reaktion so überzeugt, daß er die Konstitution der sowohl mit Diazomethan als auch mit Diazoessigester erhaltenen Produkte allein durch die Synthese als bewiesen ansah.

Die Arbeiten Arndts[3]) und seiner Mitarbeiter über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde ergaben dagegen, daß bei Aldehyden, die in α-Stellung zum Aldehydkohlenstoffatom ein ausgesprochen positives Kohlenstoffatom tragen, wie z. B. Chloral oder o-Nitrobenzaldehyd, das Methylketon überhaupt nicht oder nur als Nebenprodukt entsteht, daß vielmehr das Hauptprodukt das isomere Aethylenoxyd ist; das aus Chloral entstehende Trichlorpropylenoxyd war von Schlotterbeck als 1-1-1-Trichloraceton angesprochen worden.

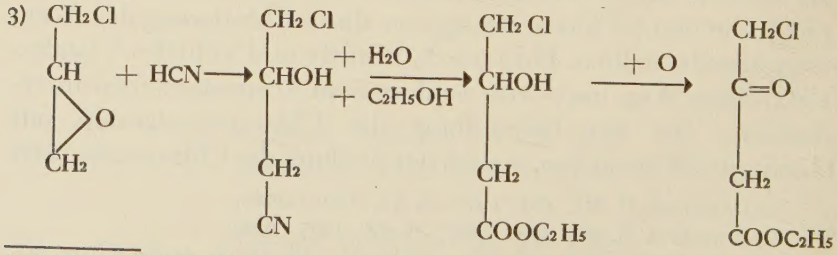
Als Schlotterbeck (1909) seine Arbeit über den γ-Chloracetessigester[2]) veröffentlichte, lagen schon mehrere Veröffentlichungen über diesen Stoff vor, mit denen er seinen Stoff vergleichen konnte. Die ältesten Aufzeichnungen finden wir bei Haller und Held[4]) (1887), die den γ-Chloracetessigester durch Chlorierung des Acetessigesters darstellten. Hantzsch, Staude und Schiffer[5]) fanden (1894) einen Weg, um γ- von α-chloriertem Acetessigester zu unterscheiden. Bei der Behandlung des Chloracetessigesters mit Thioharnstoff entstehen, je nach der Stellung des Chloratoms, beim

[1]) F. Schlotterbeck B. 40, 479 (1907) B. 42, 2529 (1909).
[2]) F. Schlotterbeck B. 40, 3000 (1907) B. 42, 2565 (1909).
[3]) F. Arndt und Mitarbeiter B 60, 446 (1927). Zeitschrift angew. Chem. 40, 1099 (1927) B. 61, 1107, 1118 (1928). P. 62, 44 (1929). M. 59, 202 (1932).
[4]) A. Haller, A. Held, Compt. rend. 104, 1627 (1887).
[5]) A. Hantzsch, Staude. H. Schiffer, A. 278, 63 (1894).

γ-Chloracetessigester μ-Amidothiazylessigester nach der Gleichung (2); bei der α-Chlorverbindung dagegen Methylamidothiazolcarbonsäureester. (Gleichung 1)

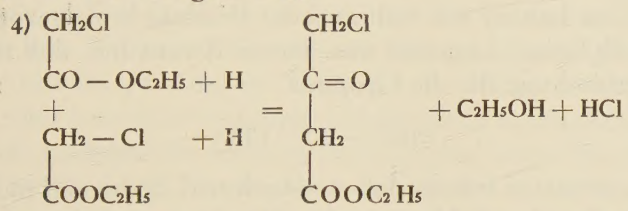


Damit hatten Hantzsch und Schiffer bewiesen, daß bei der Chlorierung des Acetessigesters das Chlor in α-Stellung tritt, was Haller und Held[1]) dann auch zugaben. Für den von Genvresse[2]) (1891) durch direktes Chlorieren erhaltenen Ester galt natürlich das gleiche. Auf ganz anderem Wege kam Lespieau[3]) zum γ-Chloracetessigester (1904), nämlich durch Oxydation des γ-Monochlor-β-oxybuttersäureäthylesters. Er ging bei dieser γ-Chloracetessigestersynthese aus vom Epichlorhydrin, das er durch Anlagerung von Blausäure in das Nitril der γ-Monochlor-β-oxybuttersäure verwandelte (Gl. 3). Durch Verseifung dieses Nitrils erhielt er Äthylester, den er dann zum Chloracetessigester oxydierte.

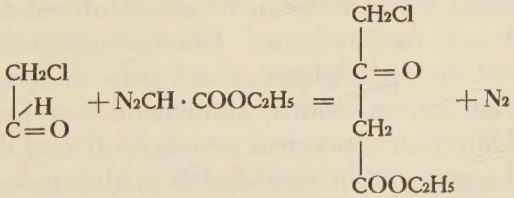


[1]) A. Haller, A. Held, Compt. rend. 114, 398-404 (1892).
[2]) Genvresse, Ann. Chim. Phys. (6) 24, 51, 77 (1891).
[3]) R. Lespieau, Compt. rend. 138, 421 (1904), Bull. (3) 33, 464 (1905).

Er reinigte den Ester über das Kupfersalz und konnte ihn sogar bei -5^0 fest erhalten. Auf Grund dieser Synthese und der nach (Gleichung 2) verlaufenen Kondensation mit Thioharnstoff stellte Lespieau fest, daß er das erste Mal den reinen γ-Chloracetessigester in den Händen gehabt habe. Auf ganz anderem Wege kamen (1906) M. Picha, Dohl und Weisl[1]) zu diesem Ester, nämlich durch reduktive Verkupplung zweier Moleküle Chloressigester mit Aluminiumamalgam (Gl. 4). Den auf diese Weise gewonnenen Chloracetessigester reinigten sie auf demselben Wege wie Lespieau über das Kupfersalz. Sie erwähnten, daß der Schmelzpunkt ihres Kupfersalzes mit dem von Lespieau angegebenen um 5^0 differiere, im übrigen aber erkannten sie das Lespieausche Produkt als den reinen γ-Chloracetessigester an.

4)


Im Zusammenhang mit den bereits vorliegenden Arbeiten ist die Veröffentlichung Schlotterbecks[2]) über den γ-Chloracetessigester (1909) eigentümlich: Er kam zum Ester durch Einwirkung von Diazoessigester auf Chloracetaldehyd und nahm für den Reaktionsverlauf folgende Formulierung an: (Gl. 5)

5)


Sein Produkt beschreibt er als süßlich, schwach obstartig riechende gelbe Flüssigkeit, die nicht im mindesten stechend riecht. Damit

[1]) M. Picha, Dohl, Weisl. M. 27, 1247 (1906).
[2]) F. Schlotterbeck B. 40, 3000 (1907), B. 42, 2565 (1909).

stellte er sich in Gegensatz zu Lespieau, von dem er, ohne auf Konstitutionsermittlungen einzugehen, behauptete, er hätte kein einheitliches Produkt unter den Händen gehabt, denn Lespieaus Stoff wiche von dem Schlotterbecks in vielen Punkten ab. Die drei Jahre vorher erschienene Arbeit von Picha, Dohl und Weisl[1]), die Lespieaus Ergebnisse vollauf bestätigt, verschweigt er vollkommen.

Auf diesen Angriff hin unternahm Lespieau[2]) (1911) eine Entgegnung an Schlotterbeck, in der er auf die geringe Siedepunktsdifferenz von nur 7° hinwies, die er dadurch zu erklären suchte, daß der Schlotterbecksche Stoff durch geringe Mengen eines polymeren Esters verunreinigt sei. Einen weiteren Beweis für die Reinheit seines Stoffes sah er darin, daß sein Stoff ungefärbt längere Zeit haltbar sei, während das Produkt Schlotterbecks sich sofort gelb färbe. Lespieau wies ferner darauf hin, daß man von einer Verbindung, die die Gruppe:

$$CH_2Cl - CO - CH_2-$$

enthalte, erwarten müsse, daß sie stechend rieche und nicht obstartig, wie diejenige Schlotterbecks. Eine weitere Garantie für die Reinheit seines Esters sah Lespieau in der Reinigung über das Kupfersalz und Umkristallisierung des Salzes aus siedendem Benzol. Er wunderte sich, daß Schlotterbeck diesen Weg nicht eingeschlagen habe. Auch einen Erstarrungspunkt gäbe Schlotterbeck für seinen Ester nicht an. Auch auf den von Picha, Dohl und Weisl beschriebenen Chloracetessigester berief sich Lespieau, weil dieser, obgleich er auf ganz anderem Wege hergestellt war, mit seinem Produkt weitgehend übereinstimmte. Aber bei all den Differenzen zwischen seinem Stoff und dem Schlotterbecks kam Lespieau nicht darauf, daß Schlotterbecks Ester ein ganz anderer Stoff als der γ-Chloracetessigester sein könnte, und daß sich hierdurch die Übereinstimmung der von beiden Forschern

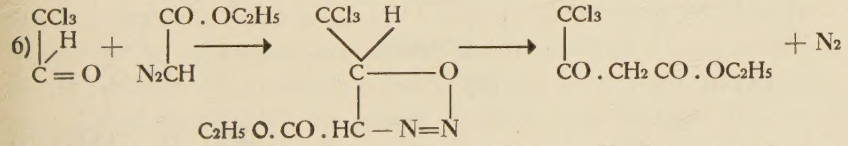
[1]) M. Picha, Dohl, Weisl, M. 27, 1247 (1906).
[2]) R. Lespieau, Bull. Soc. chim. (4) 9 31 (1911).

angegebenen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung erklären. Auf diese Entgegnung Lespieaus hat Schlotterbeck nichts erwidert.

Auch zwei weitere Veröffentlichungen auf diesem Gebiete: die Synthese des Chloracetessigesters aus Chloressigester durch reduktive Einwirkung von Magnesiumpulver von D. K. Alexandrow[1]) (1913) und von M. I. F. Hamel[2]) (1921), die beide im Prinzip mit der Methode von Picha, Dohl u. Weisl übereinstimmen, haben nicht zur Klärung der Streitfrage zwischen Lespieau und Schlotterbeck beigetragen, denn Alexandrow stellte zwar fest, daß sein Ester mit dem von Lespieau und Picha, Dohl, Weisl identisch sei, glaubte aber, der Schlotterbeck'sche Stoff wäre nur unrein; und Hamel zitierte nur Schlotterbeck und stellte fest, beide Ester hätten nur geringe Differenzen.

Merkwürdigerweise kam niemand auf den Gedanken, daß die Reaktion von Chloracetaldehyd auf Diazoessigester ganz oder teilweise überhaupt nicht zur Bildung von γ-Chloracetessigester, sondern zum isomeren γ-Chlorglycidsäureester führen könnte. So bot sich mir, nachdem die Arbeiten Arndts und seiner Mitarbeiter[3]) die Sachlage für das Gebiet der Diazomethanreaktionen klargestellt hatten, die willkommene Gelegenheit, sämtl. Streitfragen zu klären. Die Versuche Schlotterbecks wiederholte ich sowohl mit Chloral, als auch mit Monochloracetaldehyd.

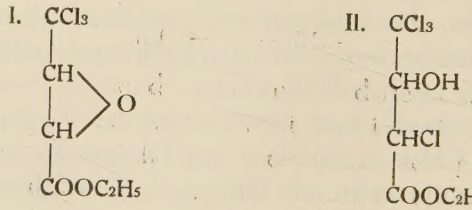
Ich begann meine Arbeiten mit der Untersuchung der Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Chloral, die nach Schlotterbeck folgendermaßen verlaufen sollte:



Die Reaktion verlief in der von Schlotterbeck angegebenen Weise unter Stickstoffentwicklung und Erwärmung. Auch Siedepunkt

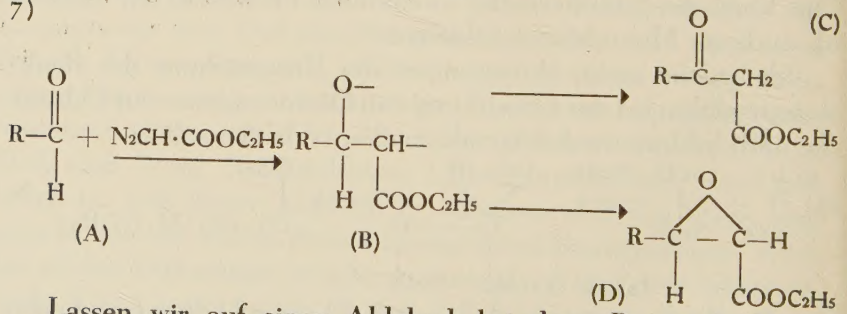
[1]) D. K. Alexandrow, B. 46, 1021-24 (1913).
[2]) M. I. F. Hamel, Bull. Soc. chim. (4) 29, 390 (1929).
[3]) F. Arndt und Mitarbeiter, siehe S. 3, Fußnote [3]).

und Analyse des Produktes stimmten mit seinen Angaben überein. Aber die für Acetessigester typische Enolreaktion — Rotfärbung mit alkoholischer Ferrichloridlösung, — ferner die für Ketogruppen typische Phenylhydrazonbildung, blieben vollkommen aus, sodaß auf das Fehlen dieser Gruppe zu schließen war. Unsere Annahme wurde noch bestärkt durch eine andere Reaktion: schüttelte man den Stoff mit konzentrierter Salzsäure, so trat Entfärbung der gelben Flüssigkeit ein, und unter Erwärmung wurde Salzsäure angelagert. Es entstand ein Chlorhydrin, — eine für Aethylenoxyde typische Reaktion.



Sie läßt sich mit der Schlotterbeckschen Formulierung nicht erklären, während sie nach der Theorie Arndts erwartet wurde. Nach Arndt können bei einer Umsetzung von Diazoessigester mit chlorierten Aldehyden folgende Fälle eintreten (Gl. 7):

7)



Lassen wir auf einen Aldehyd, bei dem -R- ein beliebiges Radikal sei, Diazoessigester einwirken, so tritt zunächst Aufrichtung der >C=O Doppelbindung und Anlagerung des Esterrestes ein zu einem hypothetischen Zwischenstadium, siehe Schema (B). Ist nun -R- indifferent oder schwach positiv, dann tritt unter Wanderung

des Aldehydwasserstoffs Rückbildung der >C=O Gruppe ein, und es resultiert ein Acetessigester, (siehe C). Ist dagegen -R- genügend positiv, (z. B. Nitrophenyl, Trichlormethyl oder dergl.), so wird durch das benachbarte positive Kohlenstoffatom die Rückbildung der gleichfalls positiven Karbonylgruppe verhindert, und es tritt Aethylenoxydbildung ein (D). Dieser Fall trifft beim Chloral und beim Chloralhydrat zu.

Vor Schlotterbeck hatten Mewes[1]) (1888) und Genvresse[2]) (1891) den Trichloracetessigester in der Literatur beschrieben. Beide Forscher kamen zum Ester durch direkte Chlorierung des Acetessigesters. In der ersten Veröffentlichung seines Esters erkannte Schlotterbeck (1907) die von Mewes und Genvresse durch Chlorierung hergestellten Stoffe als γ-Trichoracetessigester an, doch in einer späteren Arbeit (1909) widerrief er dieses und stellte fest, daß in dem auf seine Weise durch Kondensation von Chloral und Diazoessigester gewonnenen Produkte zum ersten Mal der gesuchte Ester rein vorliege. Zudem sei seine Konstitution zum ersten Male durch die Synthese erwiesen. Auf Grund dieser Publikation ging der Schlotterbecksche Stoff als γ-Trichloracetessigester in die Literatur ein, bis die Arbeiten Arndts in ihm ein Aethylenoxyd vermuten ließen.

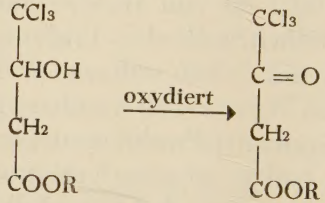
Interessant wäre es jetzt gewesen, dieses Aethylenoxyd mit dem eigentlichen γ-Trichloracetessigester zu vergleichen. Nachdem es Picha, Dohl und Weisl[3]) mit Aluminiumamalgam und Alexandrow[4]) und Hamel[5]) mit aktiviertem Magnesium gelungen war, durch reduktive Kupplung vom Chloressigester zum γ-Chloracetessigester zu gelangen, versuchte ich auf analoge Weise, nämlich durch reduktive Einwirkung auf Gemisch, bestehend aus Mono- und Trichloressigester zu einem Produkt von Mono- Tri- und

[1]) Mewes, A. 245. 70 (1888).
[2]) Genvresse, Ann. Chim. Phys. (6) 24, 51, 77 (1891).
[3]) M. Picha, Dohl. Weisl, M. 27. 1247 (1906).
[4]) D, K. Alexandrow, B. 46, 1021-24 (1913).
[5]) M. I. F. Hamel, Bull. Soc. chim. (4) 29. 390 (1921).

wahrscheinlich auch Pentachloracetessigester zu kommen. Hieraus könnte man den nur in γ-Stellung chlorierten Ester über das Kupfersalz isolieren und durch fraktionierte Kristallisation den reinen γ-Trichloracetessigester gewinnen. Doch es war mir weder möglich durch fraktionierte Destillation, noch über das Kupfersalz zum reinen Trichloracetessigester zu kommen.

Ein anderer gangbarer Weg schien die Oxydation des γ-Trichlor-β-oxybuttersäureesters (Gl. 8) zu sein, dessen präparative Darstellung in guter Ausbeute nach Vorschriften von Gazarolli[1]), K. v. Auwers und M. Schmidt[2]), H. Wissebach[3]), Mc. Kenzie und H. I. Plenderleith[4]) gelingt.

8)

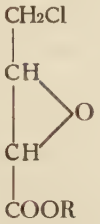


Doch weder mit milden, noch mit energischen Oxydationsmitteln gelang es, die -CHOH-Gruppe zur Ketogruppe zu oxydieren, ohne die Trichlorbuttersäurekette zu sprengen; ein Beweis für die stark hindernde Einwirkung der Karboxylgruppe; denn im Gegensatz hierzu vollzieht sich die Oxydation der -CH · OH-Gruppe im Trichlorisopropylalkohol (Isopral) zur entsprechenden Ketogruppe so glatt, daß sich hierauf ein elegantes Verfahren zur Darstellung von 1-1-1-Trichloraceton gründen ließ. Über den reinen γ-Trichloracetessigester ist also noch nichts bekannt.

Nachdem die Reaktion von Diazoessigester auf Chloral so geklärt worden war, wiederholte ich die Reaktion mit Monochloracetaldehyd nach den Angaben Schlotterbecks[5]), weil nach

[1]) K. Gazarolli, M. 12, 556 (1891).
[2]) K. v. Auwers, M. Schmidt, B. 46, 487 (1913).
[3]) K. v. Auwers, H. Wissebach, B. 56, 735 (1923).
[4]) A. Mc. Kenzie. H. I. Plenderleith; Journ. chem. Soc. London 123, 1093 (1923).
[5]) F. Schlotterbeck, B. 40, 3000 (1907) B. 42, 2565 (1909).

den bisherigen Untersuchungen ein anologer Reaktionsverlauf anzunehmen war. Ich bekam nach den Angaben Schlötterbecks ein gelbes, obstartig riechendes Öl, das jedoch, entgegen den bisherigen Angaben, unter 8 mm Druck nicht scharf bei 95° überging, sondern zwischen 95–100°, – also innerhalb von 5°, – was schon auf ein Gemisch schließen ließ. Auch dieser Stoff lagerte Salzsäure an unter Chlorhydrinbildung (IV) bei gleichzeitiger Erwärmung und Entfärbung der ursprünglich gelben Flüssigkeit; jedoch vollzog sich die Aethylenoxydbildung (III) nicht quantitativ, wie ich durch Analyse feststellen konnte, sondern nur zu ca. 70%. Außerdem gab das Umsetzungsprodukt die Enolreaktion mit Ferrichlorid; ein Beweis dafür, daß neben dem Aethylenoxyd (III) auch etwas Chloracetessigester entstanden war.

III. 

IV.

Eine Trennung des Chloracetessigesters vom Glycidsäureester konnte ich durchführen durch Behandlung des Estergemisches mit Kupfersalzlösung. Hierbei konnten 21% des Ausgangsmaterials in das Kupfersalz des γ-Chloracetessigesters übergeführt werden. Es erwies sich also, daß bei der Einwirkung von Chloral auf Diazoessigester nur Aethylenoxyd entsteht, bei der entsprechenden Reaktion mit Monochloracetaldehyd, — oder mit dem Hydrat davon, – aber nur zu 70–80%, während der Rest das von Schlotterbeck erwartete Acetessigesterderivat ist. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß der von Schlotterbeck als γ-Chloracetessigester beschriebene Stoff nur wenig hiervon enthält, in der Hauptsache jedoch aus γ-Chlorglycidsäureester (III) besteht; es ist daher verständlich, daß sein Stoff auch bei tiefer Temperatur nicht erstarrt.

Zum Vergleiche stellte ich den reinen γ-Chloracetessigester nach den Angaben von Picha, Dohl, Weisl[1]), sowie auch nach M. I. F. Hamel[2]) her. Ich fand praktisch völlige Übereinstimmung auch mit den Angaben Lespieaus[3]). (Siehe Tabelle).

	Siedepunkt des Esters	Schmp.	Schm. Cu-Salz
Lespieau	Sdp.11 105°; Sdp. 205° Zers.	-5°	160-168° Zers.
Picha, Dohl, Weisl	—	—	160-168°
Alexandrow	Sdp.14 107°	—	168-169° Zers.
Hamel	Sdp.12 102°; Sdp. 210° Zers.	-8°	167,5° Zers.
Rutz	Sdp.14 107-108°	-8,5°	160-168° Zers.
Schlotterbeck	Sdp. 14 115°; Sdp. 220	—	—

Von Arndt und Ender[4]) wurden aus Monochloracetaldehyd und Diazomethan kein Epichlorhydrin erhalten, sondern nur höhere Aethylenoxyde, d. h., die Reaktion verläuft höchstwahrscheinlich über Monochloraceton (V); denn aus Monochloraceton selbst entsteht mit Diazomethan Chlorisobutylenoxyd und höhere Aethylenoxyde. Bei Aldehyden ist allgemein die Neigung zur Aethylenoxydbildung geringer als bei den Ketonen. Andererseits scheint bei der Umsetzung mit Diazoessigester die Bildung von Aethylenoxyden größer zu sein als bei der Umsetzung mit Diazomethan, da, wie gezeigt, bei der Umsetzung von Monochloracetaldehyd mit Diazoessigester immerhin überwiegend Glycidsäureester (III) entsteht. Daß Chloral in beiden Fällen nur Aethylenoxyd liefert, hängt damit zusammen, daß das Kohlenstoffatom der Trichlormethylgruppe viel ausgesprochener positiv ist, als das der Chlormethylgruppe.

Ähnliche Widersprüche, wie bei den chlorierten Acetessigestern, bestanden in dem bisherigen Schrifttum auch bei den chlorierten

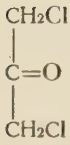
[1]) M. Picha, Dohl, Weisl, M. 27, 1247 (1906).
[2]) M. I. F. Hamel, Bull. Soc. chim. (4) 29, 390 (1921).
[3]) R. Lespieau, Compt. rend. 138, 421 (1904); Bull. (3) 33464 (1905).
[4]) W. Ender, Dissertation Breslau 1930, 11.

Acetonen. Auch hier waren es zunächst die Arbeiten Arndts[1]), die zu einer Klärung Anlaß gaben, welche im folgenden vervollständigt werden sollen. (S. Tabelle). Die älteste Angabe über 1-1-1-Trichloraceton (VII) findet sich in der Literatur von Bouis[2]) (1847), der es durch Chlorieren von Methanol erhalten haben will; 1897 gab Kraemer[3]) einen neuen Weg an zur Gewinnung des Trichloracetons (VII), die Chlorierung von Isobutylaldehyd. Das von ihm erhaltene Produkt, das er über das Hydrat reinigte, beschrieb er als ein Öl von starker Reizwirkung und vom Siedepunkt 170°. Auch ein Hydrat stellte er her, vom Schmelzpunkt 44°. Er hielt diesen Stoff für 1-1-1-Trichloraceton (VII), weil er bei der Behandlung mit Laugen Chloroform lieferte. Wie unten zu zeigen ist, war dieses chloroformliefernde 1-1-1-Trichloraceton nur zu geringem Anteil in dem Produkt enthalten. C. Bischoff[4]), der (1875) die Arbeiten von Bouis wiederholte, konnte nachweisen, daß die Entstehung des Acetonderivates nicht dem Methanol, sondern dem verunreinigten Aceton zugeschrieben werden müsse. Sein durch Chlorierung von Aceton erhaltenes Produkt hatte denselben Siedepunkt 170-172° und bildete mit 2 Mol Wasser ein festes Hydrat vom Schmelzpunkte 43°. Aus dem Bouisschen Gemisch chlorierter Acetone konnte Bischoff auch das bei 180-182° siedende 1-1-1-3-Tetrachloraceton (VIII) isolieren, das mit 4 Mol Wasser ein bei 38–39° schmelzendes festes Hydrat bildet, das sehr flüchtig und von starker Reizwirkung ist.

V.	VI.	VII.	VIII.
CH_2Cl	$CH\,Cl_2$	$C\,Cl_3$	$C\,Cl_3$
|	|	|	|
$C=O$	$C=O$	$C=O$	$C=O$
|	|	|	|
CH_3	CH_3	CH_3	CH_2Cl
Sdp. 117—118°	Sdp. 120°	Sdp. 134°	Sdp.$_{14}$ 73—74°

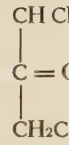
[1]) Arndt, Amende. Ender, Sitzungsberichte, Wien 1932, 642.
[2]) Bouis, A. 64, 317 (1847).
[3]) Kraemer, B. 7, 257 (1874).
[4]) C. Bischoff, B. 8, 1336 (1875)

IX.



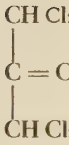
Sdp. 169—171°

X.



Sdp. 175—177°
Sdp.15 73—74°

XI.



Sdp.718 180—182°

Nach den Angaben von Th. Morawsky [1]) (1875) könnte man zum Trichloraceton kommen durch Chlorierung des citronensauren oder mesaconsauren Natriums. Zusammenfassend war eine Arbeit von M.Ch. Chloez [2]) (1886). Von den bei den Trichloracetonen VII und X hielt er nur das Keton X für das bisher in reinem Zustand bekannte. Er bekam es durch unvollständige Bromierung des 1-1-Dichloracetons VI und spätere Umsetzung mit Sublimat und gab den Siedepunkt von 172° an. Das Keton VII lag, seiner Meinung nach, in reinem Zustand noch nicht vor; alle bisher beschriebenen Stoffe hielt er für Gemische beider Ketone, von denen das von Morawsky [1]) hergestellte am wenigsten durch X verunreinigt sei. 1887 gab Combes [3]) ein neues Herstellungsverfahren für das 1-1-1-Trichloraceton (VII) an; er chlorierte Acetylaceton zum Hexachlorderivat und spaltete es dann mit Natronlauge. Sein Produkt siedete bei 180° und äußerte Reizwirkung.

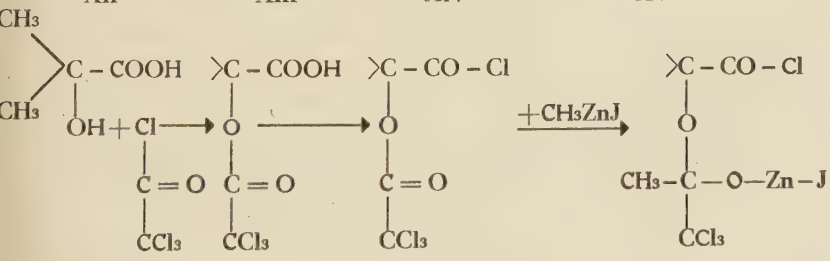
All diese älteren Forscher kamen zum Trichloraceton durch direkte Chlorierung. Es ist augenscheinlich, daß diese Art der Darstellung wenig durchsichtig sein mußte, denn es ist unwahrscheinlich, daß hierbei alles Chlor an ein Methylkohlenstoffatom tritt, und es entstehen daher soviel verschiedene Chlorderivate, daß eine exakte Trennung von vornherein aussichtslos ist. Deshalb schlugen die späteren Forscher eindeutigere Verfahren zur Gewinnung der höher chlorierten Ketone ein. Ein vorzügliches Ausgangsmaterial zur Einführung der Trichlormethylgruppe wurde

[1]) Th. Morawsky, Journ. prakt. Chem. (2) 12, 380 (1875).
[2]) M. Chloez, 9, 177 (1886).
[3]) Combes, A. (6) 12, 239 (1887).

m Chloral gefunden. Vom Chloral ausgehend, beschrieb auch Schlotterbeck[1]) (1909) ein Verfahren zur Gewinnung von 1-1-1-Trichloraceton. Das so erhaltene Produkt beschrieb er als angenehm süßlich riechende Flüssigkeit ohne Reizwirkung und vom Siedepunkt 149°, also erheblich tiefer als alle bisher beschriebenen Trichlorderivate, was zunächst den Standpunkt von Chloez[2]) zu bestätigen schien. Als Konstitutionsbeweis betrachtete er die Synthese als solche. 1914 kam Blaise[3]) auf die Frage des Trichloracetons (VII) zurück. Er unterstrich die Zweifel, die Chloez[2]) an der Konstitution der zu seiner Zeit bekannten Präparate als 1-1-1-Trichloraceton (VII) geäußert hatte und hob besonders den Gang der Siedepunkte hervor: das Monochloraceton (V) siedet bei 117-118°, das unsymmetrische Dichloraceton (VI) bei 120°. Einführung eines weiteren Chloratoms an dasselbe Kohlenstoffatom erhöht also den Siedepunkt nur wenig. Demnach kann das bei 172° siedende Trichloraceton nicht das 1-1-1-Derivat (VII) sein, wie ja auch schon Chloez[2]) angenommen hatte.

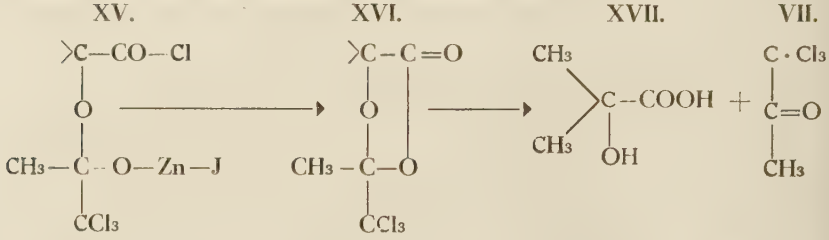
Zu dem wirklichen 1-1-1-Trichloraceton (VII) gelangte Blaise[3]) auf einem neuen Wege: er kondensierte α-Oxyisobuttersäure mit Trichloracetylchlorid (XII), führte die so erhaltene Trichloracetoxyisobuttersäure (XIII) in ihr Chlorid (XIV) über und setzte dieses Säurechlorid mit Methylzinkjodid um, wobei sich das Gerüst des 1-1-1-Trichloracetons bildete (XV).

XII XIII XIV XV



[1]) F. Schlotterbeck, B. 42, 2561 (1909).
[2]) M. Ch. Chloez. A. (6) 9, 177 (1886).
[3]) Blaise, Bull. Soc. chim. (4) 15, 734 (1914).

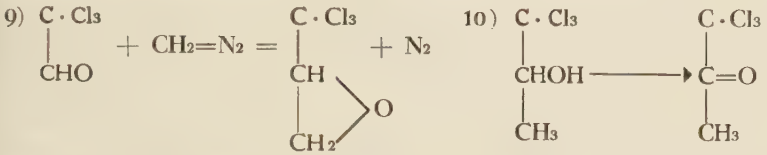
Bei der Hydrolyse dieses Produktes tritt Ringschluß des Diketons (XVI) ein; dieses zerfällt nach weiterer Hydrolyse in 1-1-1-Trichoraceton (III) und in α-Oxyisobuttersäure (XVII).



Sein über das Semicarbazon gereinigtes Trichloraceton (VII) beschreibt Blaise als leicht kampferartig, jedoch nicht stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 134°. Der Siedepunkt, der nur um 14° höher liegt, als beim 1-1-Dichloraceton (VI), die fast quantitative Zersetzung mit Alkali zu Chloroform und Essigsäure, die schon in der Kälte vor sich geht, und die Semicarbazonbildung sind die Hauptstützen für die Konstitution des von Blaise synthetisierten 1-1-1-Trichloracetons (VII). Hiermit war nochmals bestätigt, daß die in früherer Zeit beschriebenen, viel höher siedenden und Reizwirkungen zeigenden Produkte nicht das 1-1-1-Trichloraceton sein konnten. Aber der von Blaise[1]) gefundene Siedepunkt von 134° lag auch noch 15° tiefer als der von Schlotterbeck[2]) für sein Trichloraceton angegebene. Blaise hob diesen Widerspruch hervor und hielt sein Produkt für das reinere, da Schlotterbeck kein Ketonderivat hergestellt habe. Die eigentliche Klärung dieses Widerspruches gelang ihm aber nicht. Erst Arndt und Eistert[3]),(1928) die die Versuche Schlotterbecks wiederholten, konnten zeigen, daß der Schlotterbecksche Stoff kein Trichloraceton (VII), sondern das isomere Trichlorisopropylenoxyd (Gl. 9) war. Später zeigten Arndt und Ender[4]) (1932), daß Trichloraceton (VII) schon deshalb nicht

[1]) E. Blaise, Bull. Soc. chim. (4) 15, 734 (1914).
[2]) F. Schlotterbeck, B. 42, 2561 (1909).
[3]) F. Arndt, B. Eistert, B. 61, 1118 (1928).
[4]) F. Arndt, W. Ender, Sitzungsber. Wien 1932, 643.

das Produkt der Reaktion sein konnte, weil es selbst schnell mit Diazomethan reagiert.

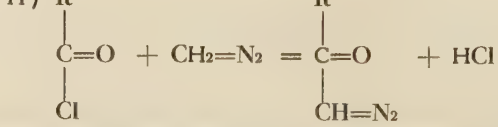


Es schien wünschenswert, nunmehr das wirkliche 1-1-1-Trichloraceton auf einem durchsichtigerem und einfacherem Wege zu gewinnen, als es durch Blaise[1]) geschehen war. Dies gelang leicht durch Oxydation des 1-1-1-Trichlorisopropylalkohols (Isopral). (Gleichung 10). Das auf diese Weise gewonnene und über das Semicarbazon gereinigte Trichloraceton hat keinerlei Reizwirkung und riecht angenehm kampferartig; der Siedepunkt wurde, – in vollkommener Übereinstimmung mit dem von Blaise[1]) beschriebenem Produkt, – bei 134° gefunden. Diese Darstellungsmethode ist so einfach und gelingt in so guter Ausbeute, daß dieses Aceton (VII) nunmehr leicht zugänglich ist. Vorher versuchte ich zum Trichloraceton zu kommen nach dem schon kurz erwähnten Verfahren von Combes[2]). Mir gelang es aber selbst durch tagelanges Chlorieren im Quarzkolben beim Bogenlicht nicht, das von ihm beschriebene Hexachloracetylaceton und daraus durch Alkalispaltung das Trichloraceton (VII) zu bekommen. Der von Combes[2]) angegebene Siedepunkt, der bei 180° liegt, und die Reizwirkung, die sein Stoff ausübt, beweisen zur Genüge, daß er kein 1-1-1-Trichloraceton (VII) in den Händen hatte.

Nachdem der Fall des 1-1-1-Trichloracetons (VII) vollständig klargestellt worden war, handelte es sich nunmehr um das 1-1-3-Trichloraceton (X). Nach den oben anbezogenen Arbeiten von Chloez[3]) soll es das Hauptprodukt sein, welches durch direktes Trichlorieren von Aceton entsteht. Wie schon erwähnt, soll es

[1]) E. Blaise, Bull. Soc. chim. (4) 15, 734 (1914).
[2]) A. Combes, A. (6) 12, 239 (1887).
[3]) M. Ch. Chloez, A. (6) 9, 177 (1886).

nach Chloez[1]) in reinem Zustand entstehen durch Bromierun von 1-1-Dichloraceton und Ersatz des eintretenden Broms durc Chlor. Es schien mir aber nicht schlüssig, das so erhaltene Produk als einheitlich anzusehen, denn die Trennung eines etwa entste henden Gemisches beider Trichloracetone (VII und X) erschie nicht sehr aussichtsvoll. Die Arbeiten von Arndt und Mitarbeiter zeigten nun auch hier einen Weg, um auf eindeutige Weise zu 1-1-3-Trichloraceton (X) zu gelangen. Arndt und Amende[2] zeigten, daß Säurechloride mit Diazomethan als primäres Reak tionsprodukt Diazeketone liefern. (Gl. 11).

11) 

Der bei dieser primären Reaktion entstehende Chlorwasserstof wird in manchen Fällen vom Diazomethan unter Bildung vo Chlormethyl und Stickstoff abgefangen, sodaß aus dem Säure chlorid nur das entsprechende Diazoketon erhalten wird. In an deren Fällen, die zum Teil von den Versuchsbedingungen abhängen reagiert ein Teil des Chlorwasserstoffs mit dem entstehende Diazoketon unter Bildung des entsprechenden Chlorketons (Gl. 12) sodaß also als Gesamtprodukt ein Gemisch von Diazoketon un Chlorketon erhalten wird. Hiernach mußte aus Dichloracetylchlori und Diazomethan entweder reines 1-1-Dichlor-3-diazoketon ode ein Gemisch von diesem mit 1-1-3-Trichloraceton (X) entstehen Sowohl das reine Diazoketon wie auch das Gemisch mußte durc Behandlung mit Chlorwasserstoff in reines 1-1-3-Trichloraceto (X) übergehen.

Ich erhielt bei der Umsetzung von Diazomethan und Dichlor acetylchlorid eine Hauptfraktion, die einen gleitenden Siedepunk zeigte, mit Säuren lebhaft Stickstoff entwickelte und daher wahr scheinlich ein Gemisch von 1-1-Dichlor-3-diazoketon und 1-1-3

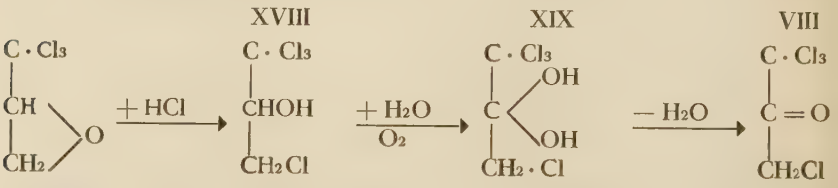
[1]) M. Ch. Chloez, A. (6) 9, 177 (1886).
[2]) F. Arndt, J. Amende, B. 61, 1122 (1928).

Trichloraceton (X) darstellte. Auf nähere Identifizierung und Trennung wurde verzichtet, da das vorhandene Diazoketon sich sehr leicht weiter zersetzte. Schon durch Luftfeuchtigkeit wurde es in 1-1-Dichlor-3-acetol verwandelt. Das Gemisch aus Dichlordiazo- und Trichloraceton wurde zur Überführung in das 1-1-3-Trichloraceton mit ätherischer Salzsäure behandelt. Das so erhaltene Trichloraceton (X) siedet bei 175-177° und ist eine etwas viskose Flüssigkeit von starker Reizwirkung. Mit 2 Mol Wasser bildet es ein festes Hydrat vom Schmelzpunkt 45,5–48°. Beim Vergleich mit dem 1-1-1-Trichloraceton ist interessant der große Unterschied im Siedepunkt, die Hydratbildung, sowie die Tatsache, daß sowohl das 1-1-3-Trichloraceton selbst, als auch sein Hydrat die starke Reizwirkung der Chlorketone äußert. Dieser Befund bestätigte also vollauf die Angaben von Chloez[1]) und machte es in hohem Grade wahrscheinlich, daß die von älteren Forschern als 1-1-1-Trichloraceton (VII) in die Literatur aufgenommenen Angaben sich in Wirklichkeit auf das 1-1-3-Trichloraceton (X) beziehen.

Vom reinen 1-1-1-Trichloraceton (VII) als Ausgangsprodukt konnte ich leicht zum 1-1-1-3-Tetrachloraceton (VIII) kommen, dessen Angaben in der Literatur wenig vertrauenerweckend sind, da dort keine anderen Darstellungsmethoden als die der direkten Chlorierung angegeben sind. Das 1-1-1-Trichloraceton ist aber ein sehr stabiler Körper, in den sich nur schwer ein weiteres Chloratom einführen läßt. Chlorierungsversuche bei Atmosphärendruck schlugen fehl; erst durch 10-stündiges Erhitzen mit Sulfurylchlorid bei 180° konnte ein großer Teil des Trichloracetons in das Tetrachloraceton (VIII) übergeführt werden. Noch auf einem anderen Wege konnte ich zum reinen 1-1-1-3-Tetrachloraceton (VIII) kommen; wie schon oben erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Diazomethan auf Chloral, wie Arndt und Eistert[2]) zeigen konnten, 1-1-1-Trichlorisopropylenoxyd (Gl. 9), dessen Chlorhydrin durch Behandlung des Aethylenoxyds mit Salzsäure leicht

[1]) M. Cl. Chloez, A. (6) 12, 239 (1887).
[2]) F. Arndt, B, Eistert, B. 61, 1118 (1928).

darstellbar ist (XVIII). Behandelt man dies Chlorhydrin mit Bichromat-Oxydationsgemisch, so tritt bald darauf, – sogar schon in der Kälte, – Oxydation zum Tetrachloraceton ein, als dessen Hydrat (XIX) sich das erstarrende Reaktionsprodukt ausscheidet. Über das Hydrat läßt sich das 1-1-1-3-Tetrachloraceton (VIII) leicht reinigen. Durch Ausschütteln mit conc. Schwefelsäure und Ligroin und durch darauf folgende Vakuumdestillation kommt man zu absolut reinem Tetrachloraceton (VIII). Dieses Verfahren ist dem vorhergehenden dadurch überlegen, daß es gleich zu einem reinen Produkt führt.



Dieses unsymetrische Tetrachloraceton (VIII) hat wieder große Ähnlichkeit mit dem 1-1-3-Trichloraceton (X). Beide haben Reizwirkung und bilden Hydrate. Sogar die Siedepunkte stimmen überein, was auf den ersten Blick auffällig erscheint. Aber der auffällig niedrige Siedepunkt des 1-1-1-Trichloracetons im Vergleich zum 1-1-3-Trichloraceton zeigt, daß ein drittes Chlor an einem bereits zweimal chlorierten Methylkohlenstoffatom keine starke Siedepunktserhöhung bewirkt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

γ-Trichlor-glycidsäureester (I)

15 g Chloral, das aus Chloralhydrat durch Entwässern mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt wurde, wurden zu der molekularen Menge Diazoessigester (11,6 g) hinzugefügt. Sofort trat lebhafte Reaktion unter Erwärmung und Stickstoffentwicklung ein. Durch Hinzufügen von Siedesteinchen und durch allmähliche Erwärmung gelang es, die Stickstoffentwicklung zu regulieren. Nach 24-stündigem Stehen war die Reaktion beendet, worauf das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation unterworfen wurde:

Bis Sdp.$_9$ 114°; 3 g Vorlauf;
Hauptmenge 13 g gelbe Flüssigkeit Sdp.$_9$ 114°;
danach 4 g Nachlauf.

In geicher Weise verlief die Reaktion von Chloralhydrat auf Diazoessigester, nur mit dem Unterschied, daß hierbei die Ausbeute besser war:

Bis Sdp.$_9$ 114°; 3 g Vorlauf;
15,5 g Hauptfraktion vom Sdp.$_9$ 114°;
Nachlauf 2,2 g.

Die Hauptmenge ist eine schwach gelblich gefärbte, angenehm esterartig riechende Flüssigkeit.

0,1401 g	Subst.:	0,1570 g	CO_2;	0,0457 g	H_2O;	0,0636 g	Cl
$C_6H_7O_3Cl_3$.		Ber. C	30,8		H 3,0		Cl. 45,6
		Gef.	30,6		3,6		45,4

Dieser Stoff (nach Schlotterbeck Sdp.$_{11}$ 117°: γ-Trichloracetessigester) gab mit Ferrichlorid in Alkohol keine Rotfärbung, zeigte also keine Enolreaktion. Auch gab er mit o-Nitrophenylhydrazin kein Hydrazon, im Gegensatz zum Acetessigester, der sofort reagierte.

Chlorhydrin aus dem γ-Trichlor-glycidsäureester (II)

4 g des eben beschriebenen Aethylenoxyds wurden mit 20 ccm alkoholischer Salzsäure vermischt, in die unter Eiskühlung bis zur Sättigung HCl-Gas eingeleitet wurde. Die ursprünglich gelblich gefärbte Lösung wurde hierbei sofort farblos unter geringer

Stickstoffentwicklung, die anscheinend von Spuren anhaftenden Diazoessigesters herrührten. Nach 24 Stunden wurde mit viel Wasser verdünnt, wobei sich das Chlorhydrin als Öl abschied, darauf mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser von HCl befreit und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Wegdampfen des Äthers und Fraktionieren des Rückstandes ging nach einer geringen Menge Vorlauf bei Sdp.$_{13}$ 135° fast die ganze Menge als farbloses, geruchloses Öl über. Eine zweite Destillation lieferte 2,6 g reines Chlorhydrin vom Sdp.$_{11}$ 134°.

0,1536 g Subst.: 0,1490 g CO_2; 0,0416 g H_2O; 0,0792 g Cl.
$C_6H_8O_3Cl_4$. Ber. C 26,7% H 3,0% Cl 52,6%
Gef. 26,5 3,0 51,6

Monochloracetaldehyd und Diazoessigester

Die Gewinnung des Monochloracetaldehyds geschah nach den Angaben Schlotterbecks: Chloracetal wurde durch Oxalsäure in CO_2-Atmosphäre in das Hydrat übergeführt. Dieses wurde unter starker Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure in das kristalline Polymere verwandelt, das zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkristallisiert werden konnte. Danach wurde es der Trockendestillation unterworfen, wobei die Dämpfe über wasserfreies Kupfersulfat strichen, und wurde so in den reinen Monochloracetaldehyd verwandelt.

Zu 18 g Chloracetaldehyd (gewonnen aus 20 g Polymeren), der zur Vermeidung allzu heftiger Reaktionen mit etwas Äther verdünnt worden war, wurden 26 g Diazoessigester hinzugefügt, worauf unter lebhafter Reaktion Erwärmung und Stickstoffentwicklung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24 Std. ausgeäthert, der Auszug wurde getrocknet und nach Verdampfen des Äthers fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion 1: Sdp.$_{12}$ 30— 50° 3,5 g hauptsächlich Diazoessigester
2: Sdp.$_{13}$ 50—103° 3,0 g
3: Sdp.$_{13}$ 103—125° 8,0 g
4: Sdp.$_{14}$ 125—135° 3,0 g

Die Fraktionen 2–4 wurden gesondert einer nochmaligen fraktionierten Destillation unterworfen und ergaben:

Fraktion 2: Sdp.$_{10}$ 60—100° 2,0 g
3: Sdp.$_{10}$ 100—115° 7,5 g
4: Sdp.$_{10}$ 115—140° 1,0 g

Die Fraktion 3 wurde gesondert destilliert und lieferte ein Destillat, das bei Sdp.$_{9,5}$ 94-103° überging, also keinen scharfen Siedepunkt zeigte, was schon auf ein Gemisch schließen ließ. In etwas besserer Ausbeute verlief die Reaktion beim Hydrat des Monochloracetaldehyds. Aus 20 g Hydrat vom Sdp. 85-91° und 25 g Diazoessigester wurden 9 g einer bei Sdp.$_{13}$ 92-115° siedenden Flüssigkeit erhalten.

0,1678 g Subst.: 0,2668 g CO_2; 0,0823 g H_2O; 0,0378 g Cl
$C_6H_9O_3Cl$ Ber. C 43,8% H 5,5% Cl. 21,6%
Gef. 43,4 5,5 22,5

Im Gegensatz zum Umsetzungsprodukt aus Chloral und Diazoessigester roch dieser Ester etwas stechend, gab Enolreaktion mit Ferrichlorid und Alkohol, lieferte mit o-Nitrophenylhydrazin eine gelbe kristalline Verbindung vom Schmelzpunkt 88–89°, die auch aus dem γ-Chloracetessigester entstand und gab mit Kupferacetatlösung das bei 164,5schmelzende Kupfersalz des γ-Chloracetessigesters.

Bestimmung des bei der Umsetzung von Chloracetaldehyd und Diazoessigester gebildeten γ-Chlor-acetessigesters

0,8 g Reaktionsprodukt vom Sdp.$_{12}$ 98–116° wurden mit konzentrierter Kupferacetatlösung öfters geschüttelt und darauf 2 Wochen stehen gelassen. Hierbei schieden sich bald grüne Kristalle ab. Ausbeute: 0,2 g (21%). Nach dem Umkristallisieren aus Benzol wurden 0,11 g eines hellgrünen Kupfersalzes vom Schmelzpunkt 164,5° erhalten, das sich durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes (165°) als identisch mit dem Kupfersalz des γ-Chloracetessigesters erwies.

Aus dem Filtrat konnten 0,5 g einer ölartigen Substanz von angenehm esterartigen Geruch ohne jede Reizwirkung gewonnen werden. Auch die Enolreaktion mit Ferrichlorid blieb aus; es lag also offenbar das dem γ-Chloracetessigester isomere Aethylenoxyd vor (III). Von weiterer Identifizierung (Chlorhydrinreaktion und Analyse) mußte aus Mangel an Material abgesehen werden.

Chlorhydrin (IV) aus dem Aethylenoxyd (III)

Die Hauptfraktion 3 des Estergemisches vom Sdp.$_{9,5}$ 94–103° wurde mit ätherischer Salzsäure versetzt, mit HCl-Gas gesättigt, nach 4 Tagen von HCl befreit, getrocknet und destilliert. Sdp.$_{10}$ 115–120°.

0,1700 g	Supst.:	0,2328 g CO_2;	0,0718 g H_2O;	0,0531 g Cl
$C_6H_{10}O_3Cl_2$	Ber.	C 35,8%	H 5,0%	Cl 35,3%
	Gef.	37,6	4,7	31,2

Der viel zu tiefe Chlorwert ließ darauf hin schließen, daß hier ein Gemisch von ca. 75% Chlorhydrin und 25% γ-Chloracetessigester (wie schon oben gezeigt) vorliegt.

γ-Monochlor-acetessigester

Dieser wurde von Lespieau[1]) durch Oydation des γ-Monochlor-β-oxybuttersäureesters, später von Picha, Dohl, Weisl[2]) durch reduktive Verkupplung zweier Moleküle Chloressigester mit einem Mol Aluminiumamalgam und in noch besserer Ausbeute von Alexandrow[3]) und von Hamel[4]) in analoger Weise mit Magnesiumspänen erhalten. Den γ-Chloracetessigester gewann ich zunächst nach dem Verfahren von Picha, später nach der besseren Vorschrift von Hamel. Zu 104 g Chloressigester in 100 ccm Äther abs. wurden 13,2 g Magnesiumspäne und ein paar Körnchen Sublimat hinzugefügt, worauf bald Reaktion eintrat, die dann durch Kühlen und später durch Erwärmen reguliert wurde. Die so entstehende Grignardverbindung wurde durch Eingießen in ein Gemisch von Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der entstehende γ-Chlor-acetessigester ausgeäthert, bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Nach einem Vorlauf von nicht umgesetzten Chloressigester ging der Chloracetessigester über Sdp.$_{14}$ 106–116°. Das Destillat wurde durch mehrfaches Schütteln mit konzentrierter Kupferacetatlösung in das Kupfersalz des Esters

[1]) R. Lespieau, Compt. rend. 138, 421 (1904); Bull. Soc. chim. (3) 33 464 (1905).
[2]) M. Picha, Dohl, Weisl, M. 27, 1247 (1906).
[3]) D. K. Alexandrow, B. 46, 1021–24 (1913).
[4]) M. I. F. Hamel, Bull. Soc. chim, (4) 29, 390 (1921).

übergeführt, und dieses durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Verfilzte hellgrüne Nadeln, die bei schnellem Erhitzen bei 160° und bei langsamen bei 168° schmelzen. Die Ausbeute betrug 35 g (36%). Der reine Ester entstand aus dem Kupfersalz durch Schütteln mit 50% Schwefelsäure, siedete bei $Sdp._{14}$ 107–108° und schmolz bei -8,5°. Er ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Mit Ferrichloridlösung und Alkohol gibt er kräftige Rotfärbung.

Einwirkung von o-Nitrophenylhydrazin auf γ-Chloracetessigester

Zu 1,6 g γ-Chloracetessigester wurde eine Lösung von 1,8 g o-Nitrophenylhydrazin in 210 ccm normale Salzsäure gegeben und geschüttelt. Es fiel sofort ein orangefarbener Niederschlag aus, der aus einem Gemisch zweier Stoffe bestand, von denen der eine durch seine Löslichkeit in Ligroin getrennt werden konnte; beim Abkühlen der Lösung kristallisierten orangefarbene Nadeln vom Schmp. 87,5° aus. Zurück blieb ein Stoff, der aus Benzol und aus Toluol in roten Flocken auskristallisierte und bei 235,5° schmolz. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde der bei 87,5° schmelzende Stoff in den roten, vom Schmp. 235,5° umgewandelt. Es lag die Vermutung nahe, in der niedrig schmelzenden Verbindung das Phenylhydrazon des γ-Chloracetessigesters zu sehen, und im roten Stoff das daraus durch Alkoholabspaltung entstandene Pyrazolon. Nähere Untersuchungen bestätigten jedoch diese Annahme nicht, denn schon das bei 87,5° schmelzende Produkt enthielt keine Aethoxylgruppe und ging unter HCl-Abspaltung in den roten Stoff über. Es wurde deshalb versucht, auf Grund des Stickstoffgehalts der orangefarbenen Verbindung eine Formel für diese aufzustellen, doch war dies auf Grund des zu 18,4% gefundenen Stickstoffwertes nicht möglich. Wenn auch die Konstitution dieser Stoffe nicht ermittelt werden konnte, so gelang es doch, mit Hilfe dieser Reaktion nachzuweisen, daß bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Chloracetaldehyd sich γ-Chloracetessigester bildete: 2,4 g Estergemisch vom $Sdp._8$ 95–100° wurde mit 1,4 g o-Nitro-

phenylhydrazin in 160 ccm norm. Salzsäure versetzt und geschüttelt. Es bildete sich sofort eine orangenfarbene Fällung, die sich jedoch im γ-Chlorglycidsäureester löste. Beim Übertreiben des Aethylenoxyds (III) mit Wasserdampf blieben 0,2 g des roten flockigen Stoffes zurück, der bei 233° schmolz, und dessen Mischschmelzpunkt mit dem aus γ-Chloracetessigester entstandenen roten Stoff keine Depression zeigte.

Nachprüfung der Versuche von Combes über Chlorierung von Acetylaceton

20 g Acetylaceton wurden nach Combes[1]) chloriert, nur wurde die Chlorierung anstatt im Sonnenlicht im Quarzkolben unter Bestrahlung einer Bogenlampe vorgenommen. Dies wurde bis zum Aufhören einer HCl-Entwicklung durchgeführt, was ca. 2 Tage dauerte. Dann wurde gewaschen, getrocknet und destilliert:

Fraktion 1:	$Sdp._{17}$	58— 77°
2:	$Sdp._{16}$	77— 87°
3:	$Sdp._{16}$	87—107°
4:	$Sdp._{16}$	107—117°
5:	$Sdp._{15}$	117—130°

Eine bei $Sdp._{20}$ 190–195° siedende Fraktion, wie Combes sie angibt, wurde nicht erreicht. Es gelang nicht, konstant siedende Fraktionen zu erhalten, nur bei 107° ging eine größere Fraktion über. Aus keiner der verschiedenen Fraktionen gelang es, durch Einwirkung von 1 Mol Natronlauge, Trichloraceton zu erhalten.

Analog der oben beschriebenen Darstellung von γ-Chloracetessigester durch Kondensation zweier Moleküle Chloressigester wurde die Synthese des entsprechenden γ-Trichlorderivats aus einem Gemenge von Chlor- und Trichloressigester versucht. Ein Gemisch von 51 g Monochloressigester (= 1 Mol) und 155 g Trichloressigester (= 2 Mol) wurde mit Äther verdünnt und mit 20 g Grignardspänen und einigen Körnchen Sublimat versetzt.

[1]) A. Combes, A. (6) 12, 239 (1887).

worauf durch schwaches Erwärmen die Reaktion eingeleitet wurde. Durch zeitweises Eintauchen des Kolbens in Wasser wurde die stürmisch einsetzende Reaktion abgebremst und durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geleitet. Dauer ca. 2 Stunden. Die zähe Masse wurde hierauf in mit verdünnter Schwefelsäure versetztes Wasser eingetragen, wobei sich der Ester abschied. Darauf wurde mit Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert:

Fraktion 1: Sdp.18 bis 107°
2: Sdp.16 107—116°
3: Sdp.15 116—127°
4: Sdp.14 127—136°

Das Endprodukt lieferte Fraktionen von gleitendem Siedepunkt, deshalb wurden alle Fraktionen zur Isolierung der γ-chlorierten Acetessigester mit Kupferacetatlösung geschüttelt; doch gelang es nicht, aus dem Gemische die Kupfersalze des Chlor- und des Trichloracetessigesters zu isolieren.

Oxydationsversuch des γ-Trichlor-β-oxybuttersäureäthylesters

Da dieses zu keinem brauchbaren Ergebnis führte, wurde versucht, den γ-Trichloracetessigester durch Oxydation des γ-Trichlor-β-oxybuttersäureesters zu bekommen, der nach den Angaben von K. v. Auwers und M. Schmidt[1]) hergestellt wurde. Zunächst wurde die Säure gewonnen durch Erhitzen eines Gemisches von Chloral, Malonsäure und Eisessig bis zum Sieden. Die hierbei entstehende γ-Trichlor-β-oxybuttersäure wurde nach dem Erstarren mit Benzol gewaschen und nach dem Absaugen aus Benzol umkristallisiert. Die Säure vom Schmp. 118° wurde mit Alkohol und HCl-Gas verestert und der Ester aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 56-57°.

25 g Trichlor-oxybuttersäureäthylester wurden mit einem Oxydationsgemisch von 8,5 g Kaliumbichromat, 13 g Schwefelsäure und 16 ccm Wasser 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurden weiße

[1]) K. v. Auwers, M. Schmidt, B. 46, 487 (1913).

Kristalle erhalten, die durch den Schmp. 53-55° und den Mischschmp. 53-54° als unumgesesetzter γ-Trichlor-β-oxybuttersäureäthylester identifiziert wurden. Der eingangs beschriebene Versuch wurde noch unter den verschiedensten Abänderungen der Temperatur und der Dauer der Einwirkung, sowie mit den verschiedensten Oxydationsgemischen durchgeführt, ohne daß ein Ketonsäureester gefaßt werden konnte. Bei stärkeren Oxydationsgemischen trat dagegen Zersetzung ein.

1-1-1-Trichloraceton (VII) aus Isopral

1-1-1-Trichloraceton wurde schon von Blaise[1]) auf einem komplizierten Wege über die α-Oxyisobuttersäure erhalten. Den gleichen Stoff erhielt ich durch Oxydation von Isopral. Das Isopral wurde nach dem von Bayer & Co.[2]) kurz angedeuteten Verfahren gewonnen: 60 ccm (= 104 g) Methylbromid wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einen Rundkolben auf 25 g Grignardspäne, die mit einer Spur Jod angeimpft und mit 200 ccm Äther abs. überschichtet waren, eingeleitet. Das Gemisch reagierte sofort unter Erwärmung, daher mußte gut gekühlt werden. Nachdem sich alles, bis auf 6 g Magnesium, umgesetzt hatte, wurde die entstandene Lösung von Methylmagnesiumbromid unter Kühlen in kleinen Portionen in ein Gemisch von 114 g Chloral und 400 ccm Äther gegossen. Das Reaktionsgemisch wurde durch Eintragen in zerkleinertes Eis und verdünnte Salzsäure zerlegt, das hierbei entstandene Isopral ausgeäthert, mit Natriumbikarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert: Sdp. 162°; Schmelzpunkt 50—51°. Ausbeute = 81 g (53%).

75,5 g Isopral wurden mit einem Oxydationsgemisch von 52 g Natriumbichromat, 78 g Schwefelsäure und 97 g Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, dann 1 Stunde auf dem Babotrichter erhitzt. Das Trichloraceton wurde mit Wasserdampf überdestilliert, mit Äther ausgeschüttelt, gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausbeute: 48,5 g (= 66%). $Sdp._{15}$ 30—40°.

[1]) E. Blaise, Bull. Soc. chim. (4) 15, 734 (1914).
[2]) Bayer & Co., D. R. P. Nr. 151 545 (1904.)

Zur völligen Reinigung wurde das Trichloraceton in das Semicarbazon übergeführt. 48,5 g rohes Trichloraceton vom Sdp.15 30–40° wurden mit einer konzentrierten Lösung von 65 g Natriumacetat und 32 g Semicarbazin-chlorhydrat kräftig geschüttelt. Es bildete sich sofort das Semicarbazon. Nach einer halben Stunde wurde abgesaugt, mit Wasser und zuletzt mit Äther gewaschen, um Spuren Isopral zu entfernen und nach dem Trocknen aus Methanol umkristallisiert: weiße Nadeln, unlöslich in Wasser, leichtl. in Alkohol. Der Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden, weil bei höherer Temperatur Zersetzung des Semicarbazons eintrat.

Das Trichloraceton wurde aus dem Semicarbazon abgeschieden durch Schütteln mit halbkonzentrierter Salzsäure. Das reine Trichloraceton (VII) ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm kampferartigem Geruch. Sdp.751 134°; Sdp.10 28°; Sdp.11 29°; Sdp.16 38°. Von einer Analyse wurde abgesehen, da das Trichloraceton (VII) in allen Eigenschaften mit dem von Blaise veröffentlichten Angaben übereinstimmte.

Darstellung von 1-1-Dichlor-3-diazoaceton. (XX)

10 g Dichloracetylchlorid wurden portionsweise unter Umschütteln mit 7,5 g Diazomethan in ätherischer Lösung versetzt. Das Diazomethan wurde nach dem Verfahren von Arndt[1]) aus Nitrosomethylharnstoff hergestellt. Nach Verdampfen des überschüssigen Äthers wurde im Vakuum destilliert:

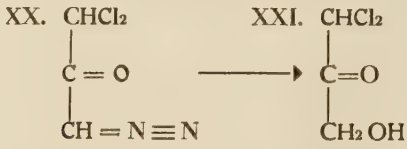
Vorlauf: Sdp.15 bis 87° 0,3 g gelbes Öl
Hauptfraktion: Sdp.15 87—96° 6,0 g Gemisch von Diazodichloraceton mit etwas 1-1-3-Trichloraceton

Darauf heftige Zersetzung des Rückstands unter Verkohlung. Das Destillat gab schon mit verdünnten Säuren lebhafte Stickstoffentwicklung. (Gl. 12). Eine Analyse war von vornherein zwecklos, weil schon beim Stehen in der Kälte allmählich Zersetzung eintrat, die bei einer nochmaligen Destillation zur völligen Umwandlung des Diazoketons führte. Das Destillat ist ein gelbes Öl von angenehm

[1]) F. Arndt, J. Amende, Zeitschr. angew. Chem. 43, 444 (1930).

ätherischem Geruch, jedoch mit geringer Reizwirkung verbunden, was auf den Gehalt an 1-1-3-Trichloraceton (X) zurückzuführen ist.

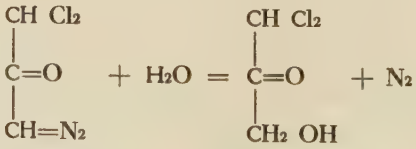
1-1-Dichlor-3-acetol. (XXI)



Das bereits erwähnte 1-1-Dichlor-3-Diazoaceton ist so labil, daß es sich schon beim Stehen an der Luft und beim Destillieren zersetzt: Aus 6 g Dichloracetylchlorid und 4 g Diazomethan (2,5 Mol) in Äther wurde eine ätherische Lösung von Diazochloraceton (Gl. 11) erhalten, die sich beim Stehen an der Luft bald unter stürmischer Stickstoffentwicklung zu zersetzen begann. Um die Zersetzung zu beschleunigen, wurde nach dem Abdestillieren des Äthers im Wasserbade auf 80° erhitzt, wobei der größte Teil des Diazoketons sich zersetzte. Das reine Endprodukt ging bei Sdp.$_{15}$ 73-74° über und war stickstoffrei.

Subst.: 0,1722 g;	0,1595 g CO_2	0,0465 g H_2O	—
	Gef. C 25,3%	H 3,0%	—
Subst.: 0,1687 g;	—	—	0,0827 g Cl
	Gef. —	—	Cl 49,0%
$C_3H_4O_2Cl_2$	Ber. C 25,2	H 2,8	Cl 49,7

Die Analysen führten also zur Formel: $CHCl_2$-CO-CH_2OH und weiter zu dem Schluß, daß dieses 1-1-Dichlor-3-Acetol aus dem entsprechenden Diazoketon nach folgender Gleichung entstanden sein kann:



Dichlorketol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser und in anderen Lösungsmitteln.

Darstellung von 1-1-3-Trichloraceton (X).

Zu 6 g des Gemisches vom Sdp.$_{15}$ 87-96° wurden unter Kühlung bei -10° ätherische Salzsäure langsam hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde dabei sofort farblos unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Nach 24 Stunden wurden HCl und Äther abdestilliert:

Sdp.$_{15}$ bis 71° etwas Vorlauf

Sdp.$_{15}$ 71-83° 4,2 g Hauptdestillat.

Eine zweite Destillation lieferte 3,5 g (55 %) einer bei Sdp.$_{15}$ 73-74° siedenden Fraktion. Farblose, etwas viskose Flüssigkeit, die stark zu Tränen reizte; löslich in allen Lösungsmitteln.

Im Verlauf der weiteren Arbeiten wurde ätherische Salzsäure einfach auf das nicht destillierte Einwirkungsprodukt aus Dichloracetylchlorid und Diazomethan zur Einwirkung gebracht. Sdp.$_{18}$ 73,5-74,5°.

0,1894 g Subst.: 0,1565 g CO_2; 0,0380 g H_2O; 0,1220 g Cl.

$C_3H_3OCl_3$.	Ber. C 22,3%	H 1,9%	Cl 66,0%
	Gef. 22,5	2,2	64,4

Hydrat des 1-1-3-Trichloracetons.

Beim Verrühren gleicher Volumina 1-1-3-Trichloraceton (X) und Wasser bildete sich nach kurzer Zeit das Hydrat; die Abscheidung wurde durch gute Kühlung mit Eiskochsalzgemisch noch beschleunigt. Es bildet farblose Blättchen, leicht löslich in Wasser, sublimierbar und von stechendem, penetrantem Geruch. Schmelzpunkt bei langsamen Erhitzen 45,5°, bei schnellem 48°.

Subst.: 0,1457 g 0,0939 g CO_2; 0,0364 g H_2O; 0,0784 g Cl

$C_3H_3OCl_3+2H_2O$	Ber. C 18,2%	H 3,6%	Cl. 53,9%
	Gef. 17,6	2,8	53,8

Darstellung von 1-1-1-3-Tetrachloraceton (VIII)

a) aus 1-1-1-Trichloraceton (VII)

15 g 1-1-1-Trichloraceton, über das Semicarbazon gereinigt, vom Sdp.$_{17}$ 37° wurden mit 18,8 g (= 1,1 Mol) Sulfurylchlorid 10 Stunden lang in der Bombe auf 180° erhitzt. Die fraktionierte Destillation ergab:

Fraktion 1: Sdp.$_{14}$ bis 60°

2: Sdp.$_{14}$ 60—70°

3: Sdp.$_{14}$ 70—74° 11 g

Fraktion 1 bestand aus nicht umgesetztem Sulfurylchlorid, Fraktion 2 dagegen aus nicht umgesetztem 1-1-1-Trichloraceton. Fraktion 3 lieferte 11 g (= 61%) Tetrachloraceton, das jedoch noch Spuren von Wasser enthielt und deshalb zweimal über Phosphorpentoxyd destilliert wurde: Sdp.$_{14}$ 72-74° 9,5 g und Sdp.$_{13}$ 71-72,5° 9 g. Wie die Analyse zeigte, lag auch dieses III. Destillat noch nicht in reinem Zustande vor, vielleicht war es durch Spuren anhaftenden Sulfurylchlorids verunreinigt.

Subst. 0,1505 g;	0,1004 g CO_2;	0,0165 g H_2O;	0,1100 g Cl
$C_3H_2OCl_4$	Gef. C 18,4%;	H 1,0%;	Cl 72,4%
	Ber. 18,2%;	1,2%;	73,1%

b) aus Trichlorisopropylenoxyd.

15 g Trichlorisopropylenoxyd, hergestellt nach Arndt und Eistert[1]), wurden durch Schütteln mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure laut obiger Vorschrift in das entsprechende Chlorhydrin (XVIII) übergeführt, wobei die ganze Menge des Aethylenoxyds - bis auf einen geringen Vorlauf - in das 1-1-1-3-Tetrachlor-2-oxypropan (XVIII) überging vom Sdp.$_{14}$ 90-93°.

3 g Chlorhydrin wurden mit 1,9 g Kaliumbichromat und Wasser versetzt. Beim Hinzufügen von 2,6 g konz. Schwefelsäure trat unter Erwärmung lebhafte Reaktion ein. Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen und erstarrte zu einem durch Cr^{III} grün gefärbten Kristallbrei. Dieser wurde abgesaugt, auf Ton gepreßt und durch Waschen mit wenig Wasser von anhaftenden Chromisalzen befreit: 3,1 g (= 91,5%) Hydrat. Schmp. 52° unscharf, da beim Erhitzen unter Trübung Entmischung eintritt in Tetrachloraceton und Wasser.

3 g des rohen Tetrachloracetonhydrats wurden mit wenig konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und darauf mit Ligroin (Fraktion Sdp. 40—60°) extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde destilliert: Sdp.$_{14}$ 73—74° 1,2 g farblose Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften wie das 1-1-3-Trichloraceton.

Subst.: 0,1045 g;	0,0698 g CO_2;	0,0131 g H_2O;	0,0749 g Cl
$C_3H_2OCl_4$	Ber.: C 18,4%	H 1,0%	Cl 72,4%
	Gef.: 18,2%	1,4%	71,7%

[1]) F. Arndt, B. Eistert, B. 61, 1118 (1928).

Hydrat des 1-1-1-3-Tetrachloracetons

Hydratbildung entweder direkt bei der Oxydation des 1-1-1-3-Tetrachlor-2-oxypropans, (XV) wie bereits beschrieben, oder aus dem reinen 1-1-1-3-Tetrachloraceton, durch Verreiben mit dem gleichen Volumen Wasser in entsprechender Weise, wie beim Hydrat des 1-1-1-Trichloracetons: farblose Kristalle; Schmp. 52° schlecht erkennbar, da beim Erwärmen Trübung auftritt, wobei sich das Hydrat in Wasser und Tetrachloraceton (IV) spaltet. Beim Abkühlen tritt jedoch wieder Rückbildung des festen Hydrats ein. Das Hydrat hat die gleichen agressiven Eigenschaften wie das reine Keton und ist ziemlich flüchtig. Wie aus der Analyse hervorgeht, enthält es 2 Mol Wasser im Gegensatz zu allen bisherigen älteren Angaben[1]) und [2]), die über einstimmend 4 Mol Wasser annehmen:

Subst.: 0,1202 g;	0,0693 g CO_2;	9,0285 g H_2O;	0,0728 g Cl
$C_3H_2OCl_4 + 2H_2O$	Ber: C 15,3%	H 2,6%	Cl 60,3%
	Gef.: 15,7%	2,7%	60,6%

Einwirkung von Diazomethan auf p-Toluolsulfamid

2 g p-Toluolsulfamid (Schmp. 137°) wurden mit ätherischer Diazomethanlösung, die 1,5 g Diazomethan (= 2,5 Mol) enthielt, behandelt. Sofortige Reaktion unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Nach einigen Stunden wurde die ätherische Lösung eingedampft, wobei 1,4 g (= 64%) eines festen Stoffes zurückblieben, der nach dem Umkristallisieren aus Ligroin 0,9 g eines farblosen, in viereckigen Tafeln kristallisierenden, Stoffes vom Schmp. 76–77° lieferte. Mischschmelzpunkt mit p-Toluolsulfmethylamid: 78°, ergab also keine Depression.

Als Vergleichsstoff wurde p-Toluolsulfmethylamid nach Angaben von Remsen und Palmer[3]) gewonnen: 9 g Methylaminhydrochlorid wurden mit 25 ccm Wasser und 80 ccm 2-normale Natronlauge übergossen. Hierzu wurden unter Umschütteln portionsweise 20,5 g p-Toluolsulfochlorid gefügt. Dann wurde unter

[1]) C. Bischoff, B. 8, 1336 (1875).
[2]) M. Ch. Chloez, A. (2) 9, 177 (1886).
[3]) Remsen, Palmer, A. 8, 241 (1886).

Sieden Wasser bis zur völligen Lösung des Chlorids hinzugegeben und einige Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Abfiltrieren der heißen Lösung kristallisierten 6,5 g p-Toluolsulfmethylamid aus, die durch Umkristallisieren aus Ligroin 6,2 g Reinprodukt ergaben: farblose Tafeln vom Schmp. 79°. Durch Vergleich mit dem aus Diazomethan entstehenden Stoff wurde bewiesen, daß beim p-Toluolsulfamid eine Methylgruppe an den Stickstoff tritt.

p-Toluolsulf-methylamid und Diazomethan

In gleicher Weise wurden 2 g p-Toluolsulfmethylamid mit einer 2 Mol enthaltenden ätherischen Lösung von Diazomethan behandelt. Geringe Stickstoffentwicklung. Nach dem Eindampfen der Lösung hinterblieb 2 g Rohprodukt, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmp. von 78° und mit p-Toluolsulfmethylamid einen Mischschmelzpunkt von 78° zeigte, also nicht umgesetztes Ausgangsmaterial war.

Ein zweiter Versuch zeigte gleichfalls quantitativ, daß durch Diazomethan nur eins von den beiden Aminowasserstoffen des p-Toluolsulfamids methyliert werden kann.

Einwirkung von Diazomethan auf p-Toluolsulfanilid

Auf 1-g p-Toluolsulfanilid vom Schmp. 103°, das nach einer Vorschrift von Otto[1]) aus Anilin, p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge gewonnen wurde, wurde 0,5 g Diazomethan (= 2,5 Mol) wie oben zur Reaktion gebracht. Zuerst schwache, dann lebhafte Stickstoffentwicklung, während die ätherische Lösung entfärbt wurde. Beim Eindampfen kristallisierte die Substanz in farblosen Nadeln vom Schmp. 87° aus; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol: Schmp. 93°.

Zur Herstellung von p-Toluolsulfmethylanilid wurden 2,3 g p-Toluolsulfanilid nach dem Lösen in 2-norm. Natronlauge mit 2 ccm Dimethylsulfat geschüttelt. Aus der klaren Lösung schied sich nach 1 Minute ein weißer Niederschlag von 2,2 g p-Toluolsulfmethylanilid ab. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin: weiße Nadeln vom Schmp. 94,5°. Mischschmelzpunkt mit dem oben erwähnten Produkt aus Diazomethan: 94° bewies die Identität beider Stoffe.

[1]) Otto, Journ. prakt. Chem. (2) 47, 369 (1893).

LEBENSLAUF

Ich, Georg Rutz, wurde am 2. Mai 1902 in Heinrichswalde Krs. Schlochau (Grenzmark) als Sohn des Gutsbesitzers Paul Rutz und seiner Ehefrau Maria Rutz, geb. Bracka, geboren. Vom Jahre 1912 an besuchte ich die Realschule des königl. Gymnasiums zu Danzig. Mit der Obersekundareife trat ich in die v. Conradi'sche Oberrealschule zu Danzig-Langfuhr über, die ich 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte dann Chemie, zuerst 3 Semester in Münster, darauf nach einer Unterbrechung von 2 Semestern in Breslau, wo ich im Mai 1927 das erste und im Mai 1928 das zweite Verbandsexamen ablegte. Danach war ich bis Mai 1931 mit der Abfassung vorliegender Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Arndt beschäftigt. Am 26. Juli 1933 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Herrn Prof. Dr. Arndt sage ich für Belehrung und Förderung meinen besten Dank.